

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172585

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	K C U	8218-4 J		
A 0 1 N 25/10		9159-4H		
59/16	A	9159-4H		
C 0 8 K 3/08		7242-4 J		
5/09	K D B	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-349876

(22)出願日 平成4年(1992)12月2日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 小玉 和寿

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 林 洋

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 藤永 吉久

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物

(57)【要約】

【目的】 抗菌性、可撓性、成形加工性、表面外観および耐変着色性に優れ、広範囲の用途に使用し得る抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物を提供する。

【構成】 (I) 1, 2-ポリブタジエン100重量部に対し、(II) 抗菌剤0.01~30重量部を含有する抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 2-結合含有量が70%以上、結晶化度が5%以上である1, 2-ポリブタジエン100重量部に対して、(II)抗菌剤0.01~30重量部を含有することを特徴とする抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌性、可撓性、成形加工性、表面外観および耐変着色性に優れた抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】軟質塩化ビニル樹脂は成形加工性、可撓性に優れている。このため、フィルム、シートあるいは各種成形品などの成形材料として使用される。しかし、最近では軟質塩化ビニル樹脂の可塑剤が食品衛生上問題となり、さらに塩素による環境汚染が問題となっている。軟質塩化ビニル樹脂の用途において抗菌性が要求されている。しかし、軟質塩化ビニルに抗菌剤を加えた組成物は変色が大きく、実用に耐えないという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前期従来技術の課題を背景になされたもので、抗菌性、成形加工性、可撓性に優れ、かつ変色の少ない抗菌性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 2-結合含有量が70%以上、結晶化度が5%以上である1, 2-ポリブタジエン100重量部に対して、(II)抗菌剤0.01~30重量部を含有することを特徴とする抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物を提供するものである。

【0005】本発明の1, 2-ポリブタジエンは1, 2-ビニル結合含有量が70%以上、好ましくは85%以上のものである。70%未満であるとゴム性質が強まり、その結果、成形加工性に劣る。結晶化度は5%以上、好ましくは5~50%、さらに好ましくは10~40%のものが良い。結晶化度がこの範囲にあると引張強度、引裂強度、成形熱安定性、可撓性などの物性バランスに優れる。極限粘度[η]は好ましくは0.7以上、さらに好ましくは1~3である。この範囲において可撓性、成形加工性の物性バランスに優れる。

【0006】本発明の使用される1, 2-ポリブタジエン成分はペレット状または粉状であるものが好ましい。この形状の1, 2-ポリブタジエンを用いると、抗菌剤との混合性に優れ、その結果、生産性に優れ、品質の優れたものが得られる。

【0007】本発明の組成物は目的を達成するために通常は非架橋で用いられるが、特性の調整のために本発明に影響を与えない範囲で架橋剤を添加しても良い。好ま

しい添加量は、1, 2-ポリブタジエン100重量部に対して好ましくは2重量部以下、さらに好ましくは1重量部未満である。

【0008】本発明の組成物の好ましい硬度はJIS K6301に基づきJIS A65以上であり、さらに好ましくは65~96である。この範囲であると一段と優れた組成物が得られる。また、好ましくは非発泡物であり、非発泡物であると一段と優れたものが得られる。

【0009】次に、(II)抗菌剤としては、有機系もしくは無機系の銀化合物、多孔性構造を持った物質(多孔性構造体)に銀化合物および/または銀錯塩を担持させたもの、あるいは多孔性構造体に銀および/または銅または亜鉛をイオン交換で担持させたもの、およびベンズイミダゾール系化合物、有機ヨード系化合物、エーテル系化合物、ハロアルキル系化合物、ニトリル系化合物、スルホン系化合物などの有機系化合物などが挙げられるが、このうち銀化合物の抗菌剤が耐変色性の点で好ましい。ここで使用される銀化合物は、硝酸銀、硫酸銀、乳酸銀、塩素酸銀、フッ化銀、ピクリン酸銀、プロテイン銀、コロイダル銀、カルボン酸の銀塩、リン酸もしくは亜リン酸のアルキルエステル、フェニルエステルもしくはアルキルフェニルエステルの銀塩などが挙げられる。

【0010】このうち、コロイダル銀は黄色または赤褐色の水性コロイド状銀で、非常に大きな殺菌力があり、しかも人体に対しては殆ど害がない。また、銀は耐熱性に優れ、大気中においては耐蝕性も良好で、耐久性にも優れている。かかるコロイダル銀は、銀の金属塩を還元する方法により容易に作製することができる。例えば、硝酸銀の水溶液に希薄アンモニア水を加えて酸化銀を作り、さらにアンモニア水を加えて錯塩とし、水で希釈した後、還元剤であるシュウ酸もしくはタンニン酸の水溶液を加えて加熱して作製する方法などが挙げられる。また、還元方法として、水素、炭素または一酸化炭素還元法、あるいはアルカリ金属を使用したもの、その他の公知の方法がある。このコロイダル銀は、通常、銀成分が0.02~1重量%、粒径が50μm以下、pHが7.0±1.0であり、好ましく銀成分が0.05~0.2重量%、粒径が10μm以下のものである。なお、銀の殺菌力は微粒子になるほど大きくなる傾向がみられる。

【0011】また、カルボン酸の銀塩としては、以下のカルボン酸の銀塩が挙げられる。

① 炭素数1~30、好ましくは2~22の脂肪族飽和モノカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ドコサン酸、

② 炭素数2~34、好ましくは2~8の脂肪族飽和ジカルボン酸、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、

③ 脂肪族不飽和カルボン酸、例えばオレイン酸、エル

## 3

カ酸、マレイン酸、フマル酸、

④ 炭素還式カルボン式、例えば安息香酸、フタル酸、ケイ皮酸、ヘキサヒドロ安息香酸、アビエチン酸、水添アビエチン酸、

⑤ ヒドロカルボン酸、例えば乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、

⑥ アミノカルボン酸、例えばアスパラギン酸、グルタミン酸。

本発明において好ましいカルボン酸の銀塩は、①脂肪族飽和モノカルボン酸の銀塩、特にラウリン酸銀、ステアリン酸銀、③脂肪族不飽和カルボン酸の銀塩、特にオレシン酸銀、および④炭素環式カルボン酸の銀塩、特に安息香酸銀、水添アビエチン酸銀である。

【0012】さらに、リン酸または亜リン酸のアルキルエステル、フェニルエステルもしくはアルキルフェニルエステルの銀塩としては、以下のものが挙げられる。

① リン酸モノアルキル（炭素数1～22）のエステルの一銀塩、または二銀塩、

② 亜リン酸モノアルキル（炭素数1～22）のエステルの一銀塩、または二銀塩、

③ リン酸ジアルキル（炭素数1～22）のエステルの一銀塩、

④ リン酸モノフェニルエステルの一銀塩または二銀塩、

⑤ 亜リン酸モノフェニルエステルの一銀塩または二銀塩、

⑥ リン酸ジフェニルエステルの一銀塩、

⑦ リン酸モノ〔アルキル（炭素数1～22）フェニル〕エステルの一銀塩または二銀塩、

⑧ 亜リン酸モノ〔アルキル（炭素数1～22）フェニル〕エステルの一銀塩または二銀塩、

⑨ リン酸ジ〔アルキル（炭素数1～22）フェニル〕エステルの一銀塩。

【0013】この中で、好ましい銀塩は、①リン酸モノアルキルエステルの一銀塩または二銀塩、特にアルキル基の炭素数が6～22のもの、さらに好ましくはリン酸ステアリルの二銀塩、③リン酸ジアルキルエステルの一銀塩、特にアルキル基の炭素数が6～22のもの、さらに好ましくはリン酸ジオクチルの一銀塩、および⑨リン酸ジ（アルキルフェニル）エステルの一銀塩、特にアルキル基の炭素数が4～22のもの、さらに好ましくはリン酸ジ（4-tert-ブチルフェニル）の一銀塩やリン酸ジ（ノニルフェニル）の一銀塩である。

【0014】さらに、多孔性構造体としては、シリカゲル、活性炭、ゼオライト、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カルシウム系セラミックスなどがあり、金属銀とリン酸カルシウムとの化合物、溶解性ガラスに酸化銀を含有させたもの（特開平4-178433号公報）などもある。

【0015】このうち、ゼオライトは、天然品、合成品

## 4

のいずれも使用可能である。例えば、天然のゼオライトとしては、アナルシン（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$ ）、チャバサイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ および $6.4 \sim 7.6$ ）、クリノアチライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$ ）、エリオナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$ ）、フォジャサイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ ）、モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$ ）、フィリップサイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$ ）などが挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは、本発明に好適である。

【0016】一方、合成ゼオライトの典型的なものとしては、A-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ ）、X-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ ）、Y-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$ ）、モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$ ）などが挙げられるが、これらの合成ゼオライトは、本発明に使用されるゼオライトとして好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライトおよび合成もしくは天然のモルデナイトである。ゼオライトの形状および粒径については特に制限はないが、粒径は小さい方が好ましく、例えば $5\mu\text{m}$ 以下、特に $2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0017】カルシウム系セラミックスは、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ハイドロキシアパタイトなどが挙げられるが、特にハイドロキシアパタイトが好ましい。ハイドロキシアパタイトは、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ という組成を有し、骨、歯の主成分で蛋白、脂質を良く吸着し、生体成分との親和性も良好で、イオン交換能を有することが認められている。しかしながら、上記のように $\text{Ca}/\text{P}$ （モル比） $= 10/6$ のハイドロキシアパタイトのカルシウム塩およびリン酸塩よりの合成は、困難であり経済的ではない。一方、 $\text{Ca}/\text{P}$ （モル比） $= 1.4 \sim 1.8$ を有するハイドロキシアパタイト類似物を、カルシウム塩およびリン酸塩から合成することは容易であり、これらの類似物もハイドロキシアパタイトと同様に本発明に使用することが可能である。このカルシウム系セラミックに担持させる銀の量は、吸着またはイオン交換の範囲内に任意に選択できるが、カルシウム系セラミックスの構造保持、抗菌力の点から、セラミックスに対し50重量%以下、好ましくは0.001～30重量%である。このようにして得られる抗菌性カルシウム系セラミックスを、高温、好ましくは $800^\circ\text{C}$ 以上で焼成後、微粉碎して本発明の（II）抗菌剤として使用する。この抗菌性カルシウム系セラミックスは高温で焼成してあるため、担持された銀とセラミックスとの結合が強化され、焼成によりセラミックス自体が収縮、安定化しているため、水処理により担持された銀が溶出されることがなく、本発明（I）成分と任意の量で混合可能である。以上の（I

5

I) 抗菌剤は、それぞれ単独で、あるいは複数種混合して用いることができる。

【0018】これら抗菌剤の中で好ましいものは、多孔性構造を持った物質(多孔性構造体)に銀化合物および/または銀錯塩を担持させたもの、あるいは多孔性構造体に銀および/または亜鉛または銅をイオン交換で担持させたものであり、さらに好ましくは、多孔性構造体に銀および/または亜鉛または銅をイオン交換で担持させたものである。

【0019】(I I) 抗菌剤の含有量は、前記(I)成分100重量部に対して、0.01~30重量部、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは0.3~20重量部である。(I I)成分が0.01重量部未満では抗菌性の効果に乏しく、一方、30重量部を超えると耐熱性、成形品外観が劣り好ましくない。

【0020】本発明の物性に影響を与えない範囲で他のポリマー成分を混合してもよい。本発明の1, 2-ポリブタジエンとブレンドできるポリマー成分としては、例えば乳化または溶液重合高スチレン(ST50%以上)型スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン系ゴム、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体、およびこれらの水素添加物、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン-1、クロロプレンゴム、アクリル系ゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ポリエチレン、アタクチックポリプロピレンアイオノマー、スチレン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ塩化ビニルなどのほか、熱硬化性樹脂もしくはそのプレポリマーなどがあり、これらの1種または2種以上と混合してもよい。

【0021】本発明の1, 2-ポリブタジエンと混合されるポリマー成分は液状でも良く、溶液状でも固体、例えば粉末、ペレット塊状など適宜の形状で良い。また、各種の特性改質材として用いることができる添加剤としては、例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、種々の表面処理炭酸カルシウムのほか、タルク、シリカ、金属水酸化物、金属酸化物、金属塩、金属粉末、金属繊維、マーカー、クレイ、硫酸バリウム、天然ケイ素、合成ケイ素、酸化チタン、ガラス繊維、カーボン繊維、コットンフロックフェライトおよび種々のカーボンブラック、瀝青物などの無機充填剤、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、安定剤、着色剤、顔料、核剤、架橋剤、架橋助剤、石油系軟化剤、粘着付与剤などを添加しても良い。

【0022】本発明の組成物は、各成分をロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機を用いて混合することにより得ることができる。あるいは、前記の成分の混

6

合物をそのまま各種成形機に供して成形することによって得ることができる。本発明の組成物を材料とする成形品は射出成形、押出成形、プレス成形などにより成形でき、各種成形品、シートフィルムなどにすることができる。また、本発明組成物を所定の箇所に置き、加熱して溶融固着することもでき、また金型により成形することもできる。

【0023】上記成形法によって得られる各種成形品は、その優れた性質を利用して工業用品、台所用品、衛生用品、および内装材などの生活用品に用いられ、これら用途において抗菌性を有する成形品、成形材料として広く使用することができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準であるまた、実施例中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

抗菌性

細菌として大腸菌を使用し、大腸菌液を5×5cm<sup>2</sup>の成形体表面に噴霧し、大腸菌に対する抗菌力を測定した。

硬 度

JIS K6301に従い測定した。(JIS A)

成形性

○; 射出成形、熱プレス成形加工が容易にできる。

×; 熱プレス成形加工しかできない。

成形品表面外観

プレス温度150℃にて平板を成形し、成形品表面を下記の評価基準で目視評価した。

○; 外観が平滑で良好

×; 外観に凹凸があり不良

変着色

サンシャインウェザオメーター(ブラックパネル温度63°、降水なし)内で72時間曝露後のシートの黄色ないし茶褐色に変色する度合を目視で観察して、下記の基準で耐変着色性の尺度とした。

×; 激しく変色するもの

△; やや変色するもの

○; 殆んど変色しないもの

【0025】実施例1

銀系抗菌剤ノバロンAG300〔東亜合成化学工業(株)製〕1部と1, 2-ポリブタジエンRB830〔日本合成ゴム(株)製〕100部をタンブラーで混合し、押出機を用いてシリンダー温度140℃でペレットを得た。このペレットを用いて射出成形機でテストピースを成形し、評価を行なった。評価結果を表1に示す。

【0026】実施例2~7、比較例1~2

表1の成分を用いて実施例1と同様の方法で行なった。評価結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	実 施 例								比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7		1	2
1, 2-ポリブタジエン	100	100	100	100	100	100	100		100	100
RB830 (日本合成ゴム製)										
RB820 (日本合成ゴム製)										
RB810 (日本合成ゴム製)										
RB805 (日本合成ゴム製)										
抗 菌 剤										
ノバロンAG300 (東亜合成化学工業製)	1			1	1	1			0.005	50
バクテキラーBM103 (鐘 紡 製)		1								
アバサイダーAW (鐘 サ ン キ 製)			1							
2-(4-チアゾール)ベンゾイミダゾール										
抗 菌 性 (Cells)	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$
硬 度 (JIS A)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
成 形 性	95	95	95	90	78	67	95	95	95	96
表 面 外 観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
変 色	○	△	○	○	○	○	△	○	○	×

【0028】表1から明らかなように、本発明の抗菌性 \*

1, 2-ポリブタジエン組成物（実施例1～6）は、何れも抗菌性、可撓性、成形性、表面外観および耐変着色性に優れている。これに対し、比較例1は、(I I) 抗菌剤が本発明の範囲外の低い例であり、抗菌性が劣る。比較例2は、(I I) 抗菌剤が本発明の範囲外の高い例であり、成形性、表面外観可撓性および耐変着色性が劣\*

【0029】

【発明の効果】本発明の抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物は抗菌性、可撓性、成形加工性、表面外観および耐変着色性に優れ、広範囲の用途、例えば工業用品、台所用品、衛生用品および内装材などの生活用品に有用である。

(6)

特開平6-172585

【手続補正書】

【提出日】平成5年12月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 抗菌性1, 2-ポリブタジエン組成物